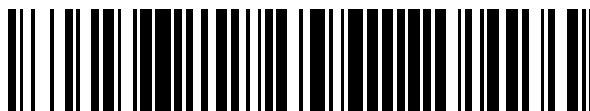


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 847**

51 Int. Cl.:

B22F 1/00 (2006.01)

B22F 9/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2016** **E 16382395 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019** **EP 3281723**

54 Título: **Método para la preparación de nanoanillos de plata**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2020

73 Titular/es:

INTERCOMET S.L. (100.0%)
C/ Cañada 15
28860 Paracuellos del Jarama-Madrid, ES

72 Inventor/es:

AZANI, MOHAMMAD-REZA y
HASSANPOUR, AZIN

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 742 847 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de nanoanillos de plata

Campo de la invención

5 La siguiente invención se refiere al campo de la nanotecnología y, más particularmente, se refiere a un método para la preparación de nanoanillos de plata.

Antecedentes

10 Las nanoestructuras son estructuras que tienen al menos una dimensión en la nanoescala y cuyas propiedades físicas y químicas difieren significativamente del material análogo en grano, ya que dichas propiedades están fuertemente relacionadas con su tamaño, forma y morfología. Dentro de los nanomateriales, las nanoestructuras de metales, especialmente las nanoestructuras de plata, son muy atractivas para los científicos por el comportamiento único que presenta cada estructura. Las nanoestructuras de plata se clasifican como "nanoestructuras conductoras" generalmente haciendo referencia a nanoestructuras que son conductoras eléctricamente.

15 Hasta ahora se han sintetizados una gran variedad de formas de nanoestructuras de plata mediante diferentes métodos, tales como nanopartículas cúbicas de plata, nanobastones de plata, nanocables de plata, nanobarras de plata, nanopartículas triangulares de plata (pirámide), nanoprismas de plata, nanopartículas de plata con forma de flor, nanoesferas de plata, etc. Estas nanoestructuras son ampliamente utilizadas en diferentes áreas dependiendo de su tamaño, forma y morfología, tales como optoelectrónica, sensores bioquímicos, técnicas de imagen biomédica, dispersión Raman de superficie potenciada, catálisis, apantallamiento de interferencia electromagnética y aplicaciones anti-microbianas.

20 En particular, en las aplicaciones optoelectrónicas, las redes de nanocables de plata han atraído gran atención para la fabricación de películas conductoras transparentes (TCFs). De hecho, mediante el uso de nanocables de plata altamente conductores y cubriendo solo una pequeña fracción de una superficie se pueden obtener películas con elevada transparencia y elevada conductividad. Los TCFs resultantes basados en nanocables de plata se han utilizado satisfactoriamente en células solares orgánicas y LEDs. Estos resultados presentan a los nanocables de
25 plata como materiales optoelectrónicos prometedores capaces de competir con el óxido de indio y estaño, ya que además muestran estabilidad ante el doblado y el estiramiento.

Recientemente, Moon y colaboradores (KR 1020140005640 A1) publicaron la fabricación de TCFs con propiedades optoelectrónicas mejoradas basados en nanoanillos de plata en comparación con aquellos fabricados con nanocables de plata, en particular con aumento en la transparencia y un descenso en el valor de *haze*.

30 Las ventajas de los nanoanillos de plata respecto de los nanocables de plata no se limitan a las propiedades optoelectrónicas. También se ha publicado que los nanoanillos de plata comparados con los nanocables de plata tienen menor pérdida en la propagación de plasmones y mayor sensibilidad. Estas propiedades destacan a los nanoanillos de plata en aplicaciones como biosensores en la región del infrarrojo cercano y como dispositivos plasmónicos (Gong H. M. *et al*, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 298-303). La excelente morfología, calidad y pureza de
35 los cristales son parámetros muy críticos para estas aplicaciones.

Hasta la fecha, existen dos estrategias que permiten la preparación de nanoanillos de plata: 1) estrategia física de arriba abajo que incluye diferentes técnicas litográficas; y 2) estrategia química de abajo a arriba que incluye la nucleación y crecimiento químico.

40 Respecto de la estrategia de arriba a abajo, se ha descrito la preparación de nanoanillos de plata sobre sustratos sólidos utilizando, por ejemplo, litografía por dispersión de borde (McLellan J. M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10830-10831). Esta estrategia requiere procedimientos complejos e instrumentos de alto coste que pueden limitar la producción a gran escala de los nanoanillos desde un punto de vista económico o técnico.

45 Por ello, la estrategia de abajo a arriba basada en plantilla y crecimiento químico es más conveniente y se han publicado muchos métodos de este tipo. Yan F. *et al.* (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2084-2088) describieron la preparación de nanoanillos de plata mediante el uso de una membrana mesoporosa o una red de nanopartículas como plantilla primaria. Zinchenko A. A. *et al.* (*Adv. Mater.*, 2005, 17, 2820-2823) describieron un método en un solo reactor para preparar nanoanillos de plata bien definidos a partir de una disolución de ácido desoxirribonucleico (ADN) condensado como plantillas nanoestructuradas blandas. Zhao S. *et al.* (*J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 12352-12353) describieron la fabricación de redes de nanoanillos de plata ordenadas mediante el empleo de películas de óxido de aluminio anódico (AAO) porosas utilizadas como máscara. Liu H. G. *et al.* (*Colloids Surf. A*, 2008, 312, 203-208) desarrollaron la preparación de nanoanillos de plata en la interfase aire/agua mediante la reducción de los
50 iones de plata con radiación de luz ultravioleta a partir de una plantilla de una película delgada de poli (9-vinilcarbazol) (PVK). Zhou *et al.* (CN 2012/10161858 A1) describieron la síntesis de nanoanillos de plata con
55

diámetros entre 4 y 20 μm y espesores entre 50 y 200 nm por el método de crecimiento químico. Además, Moon *et al.* (KR 1020140005640 A1) revelaron la preparación de nanoanillos de plata vía crecimiento químico por el método polioli. Sin embargo, en todos los métodos de abajo a arriba descritos, es muy difícil controlar la forma y el tamaño de los nanoanillos, además de presentar rendimientos muy bajos (inferiores al 5%).

5 Por tanto, hay una clara necesidad de un método eficiente y de bajo coste para la síntesis a gran escala de nanoanillos de plata puros y cristalinos con espesores y diámetros uniformes y controlados.

Breve descripción de la invención

10 Los autores de la presente invención han desarrollado un método libre de plantillas, con alto rendimiento y de bajo coste para la preparación de nanoanillos de plata. En particular, se ha observado que mediante el uso de al menos una sal aditiva, donde dicha sal aditiva es al menos una sal de amonio, y presión, se obtienen nanoanillos de plata puros y cristalinos con alto rendimiento mediante un método solvotermal sencillo teniendo espesores y diámetros
15 uniformes y controlados. Además, ya que el método de la presente invención es un procedimiento sencillo y no requiere de instrumentos complejos y de alto coste, puede aplicarse a la fabricación a gran escala de nanoanillos de plata.

20 Por lo tanto, de acuerdo a un primer aspecto, la invención está dirigida a un método para la preparación de nanoanillos de plata que comprende las etapas de:

- i) proporcionar
 - a. una disolución de un agente de terminación en un agente reductor,
 - b. al menos una disolución de una sal aditiva en un agente reductor, donde al menos una de dichas disoluciones contiene una sal de amonio como sal aditiva, y
 - 25 c. una disolución de una sal de plata en un agente reductor;
- ii) añadir la disolución con el agente de terminación de la etapa (ia) dentro de un tubo de reacción solvotermal;
- iii) añadir al menos una de las disoluciones de sal aditiva de la etapa (ib) dentro del tubo de reacción solvotermal de la etapa (ii);
- 30 iv) añadir la disolución de la sal de plata de la etapa (ic) dentro del tubo de reacción solvotermal de la etapa (iii);
- v) calentar el tubo de reacción solvotermal de la etapa (iv) bajo presión para formar una suspensión de nanoanillos de plata; y opcionalmente
- vi) lavar la suspensión de nanoanillos de plata de la etapa (v); y
- 35 vii) filtrar la suspensión resultante de las etapas (v) o (vi) y secar el sólido filtrado.

El método de preparación de la presente invención permite obtener nanoanillos de plata puros y cristalinos con espesor y diámetro de anillo uniformes, a partir de un método solvotermal sencillo.

40 Por tanto, en un segundo aspecto, la presente invención va dirigida a nanoanillos de plata obtenidos por el método que como se ha definido arriba.

Los nanoanillos de plata obtenidos por el método como se ha definido arriba pueden ser fácilmente re-dispersados en agua y/o en disolventes orgánicos. Las suspensiones resultantes de nanoanillos de plata presentan alta
45 estabilidad, por ello, no siendo necesaria la adición de surfactantes o estabilizantes, los cuales producirían residuos indeseados. Esto permite emplear las suspensiones de nanoanillos de plata resultantes para la preparación de composiciones de tintas conductoras.

50 Por tanto, otro aspecto de la presente invención es una tinta conductora que comprende los nanoanillos de plata como se ha definido arriba.

Asimismo, la buena humectación o secado de las suspensiones de nanoanillos de plata como se han definido arriba permite depositarlas sobre diferentes sustratos.

55 Por tanto, otro aspecto de la presente invención es el uso de los nanoanillos de plata como se han definido anteriormente como recubrimientos de superficies.

Descripción de las figuras

60 Figura 1: Absorbancia de una suspensión de nanoanillos de plata diluida al 10% en agua del Ejemplo 1. Figura interior: Determinación de la absorción molar de la suspensión de nanoanillos de plata del Ejemplo 1 en agua.

Figura 2: Imágenes de SEM de nanoanillos de plata del Ejemplo 1 obtenidas a partir de una gota depositada sobre el portamuestras de vidrio a diferentes aumentos.

Figura 3: (a) Imagen de TEM de un nanoanillo de plata aislado del Ejemplo 1, (b) imagen de TEM de alta resolución de PVP (alrededor de 2 nm de espesor) sobre un nanoanillo de plata, (c) patrón de difracción electrónica de un nanoanillo de plata seleccionado aleatoriamente, (d) espectro EDX del nanoanillo de plata.

5 Figura 4: Imágenes de SEM (izquierda) y HR-TEM (derecha) de a) Ejemplo 1, b) Ejemplo 5, c) Ejemplo 6 y d) Ejemplo 7.

10 Figura 5: Imágenes de SEM de los nanoanillos de plata del Ejemplo 1 sobre un sustrato PET, depositados mediante el método de spray.

Descripción detallada de la invención

15 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en esta descripción tienen el mismo significado comúnmente entendido por un experto en la materia de la técnica a la que pertenece esta invención.

La presente invención hace referencia a un método para la preparación de nanoanillos de plata que comprende las etapas de:

- 20 i) proporcionar
- a. una disolución de un agente de terminación en un agente reductor,
 - b. al menos una disolución de una sal aditiva en un agente reductor, donde al menos una de dichas disoluciones contiene una sal de amonio como sal aditiva, y
 - c. una disolución de una sal de plata en un agente reductor;
- 25 ii) añadir la disolución del agente de terminación de la etapa (ia) en un tubo de reacción solvotermal;
- iii) añadir al menos una de las disoluciones de sal aditiva de la etapa (ib) dentro del tubo de reacción solvotermal de la etapa (ii);
- iv) añadir la disolución de la sal de plata de la etapa (ic) dentro del tubo de reacción solvotermal de la etapa (iii);
- 30 v) calentar el tubo de reacción solvotermal de la etapa (iv) bajo presión para formar una suspensión de nanoanillos de plata; y opcionalmente
- vi) lavar la suspensión de nanoanillos de plata de la etapa (v); y
- vii) filtrar la suspensión resultante de la etapa (v) o (vi) y secar el sólido filtrado.

35 En el contexto de la presente invención el término “nanoanillo de plata” hace referencia a un anillo de metal de plata cristalino que tiene un diámetro en la nanoescala.

El método de la presente invención para la preparación de nanoanillos de plata comprende una etapa (i) de proporcionar

- 40 a. una disolución de un agente de terminación en un agente reductor,
- b. al menos una disolución de una sal aditiva en un agente reductor, donde al menos una de dichas disoluciones contiene una sal de amonio como sal aditiva, y
- 45 c. una disolución de una sal de plata en un agente reductor.

El término “agente de terminación” se refiere a una monocapa, normalmente de moléculas orgánicas, fuertemente absorbida a la superficie de las nanoestructuras de plata, que facilita el crecimiento anisotrópico y previene la agregación de las nanoestructuras.

50 Ejemplos de agente de terminación apropiados para el método de la presente invención, incluyen sin limitación polímeros y copolímeros de polivinilpirrolidona (PVP), poliácridamida (PAA), polivinil butiral (PVB) o poliacrílico (PA), bromuro de cetil-trimetil amonio (CTAB), vitamina C, vitamina D, ácido dodecilbenceno sulfónico (DBS), bromuro de tetrabutil amonio (TBAB), dodecilsulfonato de sodio (SDBS) y combinaciones de los mismos.

55 En una realización preferida, el agente de terminación de la etapa (ia) es polivinilpirrolidona (PVP).

La polivinilpirrolidona (PVP) es un polímero que puede tener diferentes pesos moleculares promedios. Ejemplos de pesos moleculares promedios de PVP adecuados para el método de la presente invención comprenden sin limitación 55.000, 360.000, 1.300.000 y similares.

60 En una realización preferida, el agente de terminación es PVP con un peso molecular promedio alrededor de 360.000 (PVP-K360).

El término “sal aditiva” o “aditivo iónico” hace referencia a una sal que contiene especies catiónicas y aniónicas unidas por interacciones iónicas las cuales pueden disociarse fácilmente en disolventes polares tales como agua, alcoholes, dioles y polioles (incluyendo etilenglicol, glicerol, glucosa, glicerina, 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol). El catión puede ser orgánico e incluir el catión de amonio (NH_4^+) o el protón (H^+), o inorgánico. Los aniones son normalmente inorgánicos. Ejemplos de aniones incluyen sin limitación haluros (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), sulfatos de hidrógeno (HSO_4^-), sulfatos (SO_4^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), sulfonatos (RSO_4^{-3}), arilos, alquilos y similares.

El término “sal de amonio” hace referencia a una sal formada por un catión de amonio cuaternario (NH_4^+) en el cual, cada uno de los cuatro hidrógenos puede reemplazarse por un grupo orgánico. Por lo tanto, el catión de amonio cuaternario sustituido se representa generalmente por la fórmula (NR_4^+), donde cada uno de los grupos R pueden ser iguales o diferentes, e independientemente se seleccionan de alquilo, alqueno, alquino, arilo, etc. El catión de amonio cuaternario puede crear una sal de amonio cuaternaria con diferentes aniones.

Ejemplos de aniones incluyen sin limitación haluros (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), sulfatos de hidrógeno (HSO_4^-), sulfatos (SO_4^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), sulfonatos (RSO_4^{-3}), arilos, alquilos y similares.

Las sales de amonio cuaternarias incluyen sin limitación cloruro de tetrapropil amonio (TPA-C), bromuro de tetrapropil amonio (TPA-B), cloruro de 1-butil-3-metil imidazol (BMIM-Cl), bromuro de 1-butil-3-metil imidazol (BMIM-Br) y combinaciones de los mismos.

En una realización preferida, la al menos disolución de una sal aditiva de la etapa (ib) se selecciona de una disolución de KBr y una disolución de una sal de amonio seleccionada del grupo de TPA-B, TPA-C, BMIM-Cl y combinaciones de las mismas, siempre que al menos una disolución de una sal aditiva sea una disolución de una sal de amonio.

Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, los autores de la presente invención creen que la combinación de sales de amonio y la presión controlada provocan un crecimiento inducido por estrés causando el doblado de las nanoestructuras, que permite alcanzar un alto grado de rendimiento y obtener nanoanillos de plata puros y cristalinos que tienen tamaño y espesor controlados y uniformes.

Esto es debido al mecanismo sugerido, pero no limitante, de crecimiento de los nanoanillos de plata monocristalina que comprende tres etapas principales. En una primera etapa, se forman estructuras lineales y nanocables monocristalinos. En un segundo paso, esta mezcla precursora crece gradualmente mientras las estructuras se curvan en nanocables de plata por el aumento de la longitud. En una tercera etapa, los finales libres de los nanocables de plata curvados se unen para formar los nanoanillos de plata. Si la unión de los finales libres se unen exactamente en el modo cabeza-cola (uniones lisas), entonces se forman nanoanillos circulares, si hay solapamiento entre la cabeza y la cola (uniones entrecruzadas), entonces se forman nanoanillos irregulares, con forma de gota de agua.

Los autores de esta invención creen que las sales de amonio cuaternarias pueden actuar como agente de terminación para controlar cinéticamente la velocidad de crecimiento de las diferentes caras cristalinas mediante la interacción con estas caras por mecanismos de adsorción y desorción. Más concretamente, es posible que las sales de amonio cuaternarias tengan capacidad de adsorción selectiva que depende predominantemente de sus aniones y cationes. Éstas adsorben preferentemente cierta cara de los nanocables iniciales. Esta adsorción puede tener efecto en la dirección de crecimiento para crear estructuras no lineales. Asimismo, mediante el empleo de sales adicionales (orgánicas o inorgánicas) junto con al menos una sal de amonio, el gradiente de concentración local de iones cambiará y podrá afectar la capacidad de adsorción de las sales de amonio sobre las caras de las nanopartículas de plata. Por tanto, el estrés inducido podría estar originado por las sales cuaternarias de amonio adsorbidas en los nanocables de plata para generar un crecimiento no uniforme de los nanocables de plata y/o, por ejemplo, un PVA entrecruzado por la interconexión con las sales de amonio.

A modo de ejemplo no limitativo, cuando se emplea una mezcla de una disolución de TPA-C en EG y una disolución de TPA-B en EG como disoluciones de sales, a una presión de 150 KPa dentro de un reactor, los nanoanillos de plata resultantes tienen un espesor promedio de 120 nm y un diámetro externo de $15 \pm 5 \mu\text{m}$ y se obtienen con un rendimiento del 90%. Sin embargo, cuando se mezcla una disolución de TPA-B en EG y KBr en EG como disoluciones de sales, a 150 KPa de presión dentro del reactor, los nanocables de plata que se obtienen presentan un espesor de 105 nm y un diámetro externo de $15 \pm 5 \mu\text{m}$, con un rendimiento en torno al 60%.

Por tanto, mediante la utilización de al menos una disolución de sal de amonio como disolución de sal aditiva y presión, no es sólo posible obtener nanoanillos de plata de forma eficiente (hasta 90% de rendimiento) sino también controlar el espesor y el diámetro de los nanoanillos de plata.

El término “sal de plata” se refiere a un compuesto neutro que tiene un ión de plata cargado positivamente y un contra-ión cargado negativamente. El contra-ión puede ser orgánico o inorgánico. Ejemplos de sales de plata

incluyen sin limitación nitrato de plata (AgNO_3), cloruro de plata (AgCl), perclorato de plata (AgClO_4), acetato de plata ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ o $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) y similares.

En una realización preferida, la sal de plata de la etapa (ic) es nitrato de plata (AgNO_3).

5 Normalmente, la sal de plata es soluble en el disolvente reductor y se disocia en el ión de plata cargado positivamente y el contraión negativo. La reducción de la sal de plata en el agente reductor da como resultado plata elemental. La plata elemental cristaliza o crece generando una nanoestructura unidimensional, esto es, los nanoanillos.

10 El término "disolvente reductor" hace referencia a un disolvente polar con la capacidad de disolver la sal de plata, la sal adicionada y el agente de terminación. Como se mencionó más arriba, el disolvente reductor actúa como un agente reductor para transformar la sal de plata en su correspondiente plata elemental. Normalmente, el disolvente reductor es un reactivo químico que tiene al menos dos grupos hidroxilos como pueden ser dioles, polioles, glicoles o las mezclas entre ellos. Como ejemplos de disolvente reductor para el método de la presente invención nos podemos encontrar, pero no está limitado: etilenglicol, glicerol, glucosa, glicerina, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol y las posibles mezclas entre ellos.

En una realización preferida, el agente reductor de las etapas (ia)-(ic) es etilenglicol (EG).

20 En una realización particular, la disolución del agente de terminación de la etapa (ia) del método de la presente invención se prepara por calentamiento y posterior enfriamiento.

A modo de ejemplo no limitante, el PVP utilizado como agente de terminación puede disolverse completamente en etilenglicol que hace la función de agente reductor por calentamiento a 80-120 °C durante 2 horas.

En otra realización particular, la disolución de al menos una sal aditiva y la disolución de la sal de plata de las etapas (ib) e (ic) del método de la presente invención se preparan separadamente a temperatura ambiente por agitación.

30 Como ejemplo no limitativo, el nitrato de plata actuando como sal de plata y el TPA-B actuando como sal adicionada, pueden disolverse completamente y por separado en etilenglicol, que actúa de agente reductor, a temperatura ambiente mediante agitación vigorosa y/o vibración ultrasónica.

En una realización preferida, las disoluciones del agente de terminación, de al menos una sal aditiva y de la sal de plata en un agente reductor se prepararon separadamente y fueron, a continuación, transferidas a un tubo de reacción solvotermal.

40 Por lo tanto, el método de la presente invención para la preparación de nanoanillos de plata comprende un paso adicional (ii) en el que se añade la disolución del agente de terminación de la etapa (ia) dentro del tubo de reacción solvotermal.

El término "reacción solvotermal" se refiere al proceso de síntesis donde la temperatura está por encima de la temperatura ambiente y la presión es mayor a la atmosférica. Por lo tanto, el término "tubo de reacción solvotermal" hace referencia a un reactor resistente a la alta presión y temperatura para procesos de síntesis.

45 El método de la presente invención para la preparación de nanoanillos de plata comprende otra etapa adicional (iii) en la cual se añade la disolución de al menos una sal aditiva de la etapa (ib) en el interior del tubo de reacción solvotermal del paso (ii).

50 Como ejemplo no limitativo, la disolución de al menos una sal aditiva puede añadirse rápidamente a la disolución del agente de terminación del tubo de reacción solvotermal y agitarse durante algunos minutos (por ejemplo, 10 minutos).

55 En una realización preferida, la disolución de al menos una sal aditiva de la etapa (iii) son dos disoluciones de sales aditivas, siempre que al menos una de dichas disoluciones de sal aditiva sea una disolución de sal de amonio, y donde la relación de la concentración molar entre la disolución de la sal de amonio y la otra disolución de sal aditiva esté en el rango de 0,1-2.

60 El método de la presente invención para la preparación de nanoanillos de plata comprende una etapa adicional (iv) de adición de la disolución de una sal de plata de la etapa (ic) dentro del tubo de reacción solvotermal de la etapa (iii).

Como ejemplo sin sentido limitativo, la sal de plata se puede añadirse rápidamente al tubo de reacción solvotermal que contiene la mezcla de la disolución con el agente de terminación y al menos una disolución de una sal, bajo agitación vigorosa hasta que la mezcla resultante se observe homogénea.

- 5 En una realización preferida, la relación en la concentración molar entre la disolución del agente de terminación y la disolución de la sal de plata en la etapa (iv) está entre 0,5 y 5.

10 El método de la presente invención para la preparación de nanoanillos de plata comprende una etapa adicional (v) de calentamiento del tubo de reacción solvotermal de la etapa (iv) bajo presión para dar lugar a una suspensión de nanoanillos de plata.

En una realización particular, el tubo de reacción solvotermal se calienta por medio de un horno.

- 15 En una realización preferida, el tubo de reacción solvotermal de la etapa (v) se calienta a una temperatura entre 140°C y 200 °C durante un período entre 7 y 14 horas.

A modo de ejemplo pero sin limitación, el tubo de reacción solvotermal se transfiere a un horno precalentado a 185 °C y se mantiene así durante 14 horas.

- 20 En una realización preferida, en la etapa (v) del método de presente invención, la presión dentro del tubo de reacción solvotermal es de al menos 150 KPa.

25 Como se ha mencionado previamente, sin estar ligado a ninguna teoría en particular, los autores de la presente invención creen que el estrés de crecimiento inducido que permite la obtención, con alto rendimiento, de nanoanillos de plata puros y cristalinos con espesor y tamaño uniformes, está relacionado con la combinación de sales de amonio y presión controlada. De hecho, los autores de esta invención consideran que la presión dentro del reactor, y más concretamente, en la parte superior de la disolución reactiva, juega un papel decisivo, es decir, en el interior del líquido, cada molécula es empujada con la misma fuerza y en todas direcciones por las moléculas adyacentes, dando como resultado que la fuerza neta es cero. Las moléculas de la superficie, sin embargo, no tienen el mismo número de moléculas a su alrededor y, por tanto, son empujadas hacia el interior del líquido. Esto crea una presión interna y fuerza a la superficie del líquido a contraerse y adoptar el mínimo área posible. Las fuerzas cohesivas entre las moléculas son las responsables de este fenómeno llamado tensión superficial. Cuando esto ocurre, las moléculas limítrofes tienen mayor energía que las moléculas del interior, con lo cual el líquido minimiza su estado de energía reduciendo el número de moléculas limítrofes de mayor energía. Como resultado de la reducción en la cantidad de moléculas de los extremos, el área superficial se reduce. Por un lado, la presencia de presión en la superficie de la reacción, y por otro, la presión dentro de la disolución para minimizar la energía superficial, ejercen una fuerza contra las terminaciones libres (ambas presiones empujan dichas terminaciones en dirección hacia el fondo) de las partículas cristalinas con crecimiento no-uniforme que alcanzan la superficie y esta fuerza ayuda a mantener la forma curvada.

40 Por tanto, mediante el empleo de al menos una sal de amonio y/o controlando la presión en el reactor es posible preparar nanoanillos de plata con un alto rendimiento y con diferentes diámetros y espesores.

45 A modo de ejemplo pero sin que haya limitación, cuando se utiliza una mezcla de una disolución de TPA-C en EG y una disolución de TPA-B en EG como disoluciones de sales, a la presión de 100 KPa dentro del reactor, se obtienen nanoanillos de plata con un diámetro medio de 140 nm y un diámetro externo de 15 ± 5 μm , con un rendimiento de 5%. Sin embargo, cuando una mezcla de una disolución de TPA-C en EG y una disolución de TPA-B en EG como disoluciones de sales, se somete a una presión de 150 KPa dentro del reactor, los nanoanillos de plata que se obtiene tienen un espesor promedio de 120 nm, un diámetro externo de 15 ± 5 μm y el rendimiento alcanza el 90%.

50 Durante el periodo de calentamiento de la etapa (v), la mezcla de la etapa (iv) se vuelve turbia y más viscosa hasta adquirir un color gris perlado que indica la presencia de los nanoanillos de plata.

55 El método de la presente invención para la preparación de nanoanillos de plata, puede comprender adicionalmente otras etapas (vi) de lavado de la suspensión de los nanoanillos de plata del paso (v), y (vii) de filtrado de la suspensión resultante de las etapas (v) o (vi) y posterior secado del sólido resultante.

60 Por tanto, en una realización particular, los nanoanillos de plata obtenidos en la etapa (v) se lavan con un disolvente adecuado para precipitar los nanoanillos de plata. Mediante la eliminación del líquido superior, los nanoanillos de plata se recuperan en forma de sólido. En una realización preferida, la fase de lavado se repite varias veces para eliminar por completo el disolvente reductor, el exceso de materiales de partida que no hayan reaccionado y/u otras nanoestructuras no deseables.

Como ejemplo pero sin que sea limitante, la fase de lavado se realizó al menos tres veces usando una mezcla de agua y acetona como disolvente de lavado.

En otra realización particular, los nanoanillos de plata en forma sólida se filtraron y se secaron bajo vacío.

5 Los nanoanillos de plata obtenidos por el método de preparación de la presente invención, un método solvotermal simple, son puros y cristalinos y presentan espesores y diámetros del anillo uniformes.

10 Por tanto, en un segundo aspecto, esta invención va dirigida a los nanoanillos de plata obtenidos por el método como se ha definido anteriormente.

En una realización particular, los nanoanillos obtenidos por el método de la presente invención tienen un espesor entre de 75 y 120 nm y/o un diámetro de anillo de entre 10 y 30 μm .

15 Asimismo, los nanoanillos de plata obtenidos por el método como se ha definido anteriormente pueden re-dispersarse fácilmente, por ejemplo mediante agitación mecánica, en agua y/o disolventes orgánicos. Las re-dispersiones de nanoanillos de plata presentan alta estabilidad, y además, no necesitan la adición de surfactantes o estabilizadores que puedan generar productos indeseables. Ejemplos de disolventes adecuados para la re-dispersión, sin ser limitativo, incluyen agua y alcoholes como metanol, etanol, isopropanol y otros similares.

20 Las re-dispersiones resultantes en el disolvente adecuado son estables para su caracterización y almacenaje, así como para la preparación de formulaciones de tintas conductoras.

25 Por tanto, otro aspecto de la presente invención es una tinta conductora que comprende los nanoanillos de plata tal y como se definieron más arriba.

Asimismo, la buena humectación y secado de las suspensiones de nanoanillos de plata definidas anteriormente permiten depositarlas sobre diferentes sustratos.

30 Por tanto, otro aspecto de la presente invención es el uso de los nanoanillos de plata descritos más arriba como recubrimiento de superficies, a partir de diferentes métodos como pueden ser deposición por spray, bar-coating, rodillos de Meyer, etcétera.

35 Las superficies recubiertas resultantes pueden usarse en numerosas aplicaciones como pueden ser optoelectrónica, sensores bioquímicos, técnicas de imagen biomédicas, dispersión Raman de superficie potenciada, catálisis, apantallamiento de interferencias electromagnéticas y aplicaciones anti-microbianas.

Ejemplos

40 **Ejemplo 1: preparación de nanoanillos de plata uniformes (espesor promedio de 120 nm y diámetro externo $15\pm 5 \mu\text{m}$)**

Se prepararon las siguientes disoluciones por separado:

45 4,0 mg/ml de una disolución de TPA-C en EG (disolución madre de TPA-C)
 10,0 mg/ml de una disolución de TPA-B en EG (disolución madre de TPA-B)
 8,83 mg/ml de una disolución de PVP en EG (disolución de PVP)
 10,71 mg/ml de una disolución de AgNO_3 en EG (disolución de AgNO_3)

50 Procedimiento: en un matraz de 50 ml se añade la disolución de PVP en EG. La mezcla se calienta hasta 110°C (con un sensor dentro de la disolución) en un baño de aceite de silicona con agitación vigorosa hasta que la temperatura se haya estabilizado durante dos horas. Entonces, se retira el baño de aceite y se deja enfriar la reacción hasta temperatura ambiente. En este momento, la disolución de PVP se transfiere a un tubo de reacción solvotermal de 50 ml (6) y mientras se mantiene dicha mezcla con agitación, se añade rápidamente sobre ella una disolución preparada a partir de las disoluciones madre TPA-B/TPA-C con una relación molar de 1,00. A
 55 continuación, la disolución de AgNO_3 se añade rápidamente a la mezcla anterior, mientras se agita vigorosamente a temperatura ambiente y durante 30 minutos. Seguidamente se introduce en un horno precalentado a 160°C (7) durante 7 horas. La reacción se llevó a cabo bajo una presión de 150 KPa.

60 Después del enfriamiento, la disolución de la reacción se lava con una mezcla de agua desionizada y acetona al menos tres veces, para retirar el exceso de PVP adherido y las sales de los nanoanillos de plata. Después de varios lavados, el sólido obtenido se filtra y se seca bajo vacío (9). Finalmente, los nanoanillos de plata una vez secos se re-dispersan en agua desionizada o alcoholes mediante agitación para su caracterización y almacenaje.

Ejemplo 2: preparación de nanoanillos de plata uniformes (espesor promedio de 140 nm y diámetro externo 20±5 µm)

5 Este ejemplo sigue el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1 pero modificando la presión en el tubo de reacción a 100 KPa.

Ejemplo 3: preparación de nanoanillos de plata uniformes (espesor promedio de 120 nm y diámetro externo 20±5 µm)

10 Este ejemplo sigue el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1 pero utilizando diferentes sales.

Se prepararon las siguientes disoluciones de sales:

2,0 mg/ml de KBr en EG (disolución madre de KBr)

5,6 mg/ml de BMIM-Cl en EG (disolución madre de BMIM-Cl)

15 La mezcla BMIM-Cl/KBr con relación molar igual a 1,52 preparada a partir de las disoluciones madre se añadió rápidamente a la disolución de PVP.

Ejemplo 4: preparación de nanoanillos de plata uniformes (espesor promedio de 120 nm y diámetro externo 25±5 µm)

20 Este ejemplo sigue el mismo procedimiento explicado en el ejemplo 1 con diferentes sales.

Se prepararon las siguientes disoluciones de sales:

4,0 mg/ml de una disolución de TPA-C en EG (disolución madre de TPA-C)

10,0 mg/ml de una disolución de TPA-B en EG (disolución madre de TPA-B)

25 La mezcla TPA-B/TPA-C con relación molar igual a 1,30 preparada a partir de las disoluciones madres, se añadió rápidamente sobre la disolución de PVP.

Ejemplo 5: preparación de nanoanillos de plata uniformes (espesor promedio de 105 nm y diámetro externo 15±5 µm)

30 Este ejemplo sigue el mismo procedimiento explicado en el ejemplo 1 con diferentes sales.

Se prepararon las siguientes disoluciones de sales:

2,0 mg/ml de una disolución de KBr en EG (disolución madre de KBr)

35 10,0 mg/ml de una disolución de TPA-B en EG (disolución madre de TPA-B)

La mezcla TPA-B/KBr con relación molar igual a 1,40 preparada a partir de las disoluciones madres, se añadió rápidamente sobre la disolución de PVP.

Ejemplo 6: preparación de nanoanillos de plata uniformes (espesor promedio de 90 nm y diámetro externo 15±5 µm)

40 Este ejemplo sigue el mismo procedimiento explicado en el ejemplo 1 con diferentes sales.

Se prepararon las siguientes disoluciones de sales:

2,0 mg/ml de una disolución de KBr en EG (disolución madre de KBr)

45 4,0 mg/ml de una disolución de TPA-C en EG (disolución madre de TPA-C)

La mezcla TPA-C/KBr con relación molar igual a 1,61 preparada a partir de las disoluciones madres, se añadió rápidamente sobre la disolución de PVP.

Ejemplo 7: preparación de nanoanillos de plata uniformes (espesor promedio de 75 nm y diámetro externo 15±5 µm)

50 Este ejemplo sigue el mismo procedimiento explicado en el ejemplo 1 con diferentes sales.

Se prepararon las siguientes disoluciones de sales:

55 10,0 mg/ml de una disolución de TPA-B en EG (disolución madre de TPA-B)

40 µmoles de la disolución madre TPA-B se añadió rápidamente sobre la disolución de PVP.

Ejemplo 8: Caracterización de las dispersiones de nanoanillos de plata mediante espectroscopía de absorción óptica

60 Las dispersiones de los anillos de plata se obtuvieron en una variedad de disolventes que pueden ser agua o disolventes orgánicos como etanol, 1-propanol, 2-propanol y metanol mediante la agitación de la misma durante 10 minutos.

Se midió la espectroscopia de absorción óptica (OAS) de las dispersiones de nanoanillos de plata mediante un espectrofotómetro de diodos Perkin Elmer LAMDA 750 UV/Vis/NIR en el rango de 300-800 nm utilizando aire de referencia. La resolución para las medidas de OAS es de 1 nm. Dichas medidas se utilizaron para estimar la concentración de nanoanillos de plata mediante la ley de Lambert-Beer, de acuerdo a la relación $A=\epsilon bc$, donde A es la absorbancia, b [cm] es la distancia que atraviesa la luz, c [gL⁻¹] es la concentración de los nanoanillos de plata en la dispersión y ϵ [L.g⁻¹.cm⁻¹] es el coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción ϵ (1,98 x 10³ L.g.cm⁻¹) fue determinado experimentalmente en el pico máximo.

La espectrofotometría de UV-Vis es una importante herramienta para la investigación de las nanoestructuras de plata en suspensión, cada tipo de estructura de plata muestra propiedades ópticas interesantes que están directamente relacionadas con la resonancia de plasmón superficial (SPR). A modo de ejemplo, en los espectros UV-Vis de nanocables de plata (precursores de los nanoanillos de plata) aparecen dos picos principales: el pico máximo (λ_{max}) corresponde a la resonancia de plasmón transversal de los nanocables, y el pico más débil se atribuye a la excitación de resonancia cuadrupolar de los nanocables. De acuerdo a los espectros UV-Vis obtenidos de los nanoanillos de los ejemplos (1-7), a medida que van apareciendo los nanoanillos en la suspensión, el pico de intensidad más débil empieza a decrecer, cuando el porcentaje de nanoanillos generados es muy alto, el pico más débil desaparece. La **figura 1** muestra el espectro de absorción de los nanoanillos de plata (Ejemplo 1) que claramente demuestra que el pico más débil ha desaparecido. Este hecho se corresponde con la teoría descrita de que el número de picos SPR normalmente desciende a medida que aumenta la simetría de los nanocables (Kottmann J., *P. Phys. Rev. B.*, 2001, 64, 235402-235410). Esto puede implicar que la estructura de los nanoanillos de plata cambia respecto de la estructura pentagonal presente en los nanocables de plata precursores, a una estructura poligonal de muchos más lados en los nanoanillos de plata finales. La determinación de la absorptividad de los nanoanillos de plata suspendidos en agua se muestran en la **figura 1 (interior)**.

Ejemplo 9: caracterización de los anillos de plata obtenidos por el método solvotermal por microscopía SEM y TEM

Las dimensiones y la calidad de los nanoanillos de plata de los ejemplos anteriores se evaluaron mediante las técnicas de microscopía SEM (**figura 2**) y TEM y medidas de difracción de electrones (**figura 3**).

Las imágenes de SEM fueron tomadas con un microscopio Hitachi Tabletop, modelo TM3030 que permite una magnificación desde 15 hasta 30.000 aumentos. El microscopio consta de un filamento como generador del haz de electrones y un detector BSE de 4 segmentos de un semiconductor de alta sensibilidad como único sistema de detección. Este sistema trabaja a temperatura ambiente y en atmósfera de aire. Las imágenes fueron procesadas mediante el software TM3030. La figura 2 muestra las imágenes de SEM del ejemplo 1 donde aparecen nanoanillos de plata uniformes con un diámetro de anillo exterior de 15±5 µm. Para los otros ejemplos, se obtuvieron resultados similares pero con menor densidad de anillos.

Las imágenes de TEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JEM 2100, con un voltaje de aceleración de 200 KV. El microscopio tiene una cámara CCD multidisparo, análisis composicional mediante XEDS, y modos de operación TEM y STEM con un detector de campo claro. Los análisis EELS se llevaron a cabo por espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS), con resolución de 2.5 Å y un goniómetro con ±30° de inclinación. Todas las muestras del TEM se prepararon depositando una gota de la dispersión sobre la rejilla de cobre recubierta de carbono del TEM.

La **figura 3** muestra algunos resultados de la caracterización de un nanoanillo obtenido en el ejemplo 1. La **figura 3a** es una imagen de TEM del nanoanillo de plata. Se puede observar que el nanoanillo tiene diámetro uniforme. En la **figura 3b**, se ha amplificado la imagen del nanoanillo de plata y se observa una fina capa de PVP de aproximadamente 2 nm de espesor que cubre la superficie del nanoanillo y también se observa el borde de dos paneles en la estructura poligonal del anillo. Los patrones de difracción de electrones de dos áreas seleccionadas en un nanoanillo de plata escogido al azar, que se han designado como las zonas (111) y (110) se muestran en la **figura 3c**. El ángulo entre estas dos zonas es inferior a 30°, en lugar de 35° que correspondería a un cristal aislado. Esto indica que los nanoanillos de plata son cristales dobles individualmente (Gong J., *Adv. Funct.Mater.* 2009, 19, 298–303). La **figura 3d** corresponde al resultado del espectro de EDX del nanoanillo de plata, el cual indica que los nanoanillos están compuestos de plata elemental y quedan descartados los posibles restos de sales.

Para comparar el espesor de los nanoanillos, se tomaron imágenes de SEM y HR-TEM del ejemplo 1 y (3-5) y los resultados se muestran en la **figura 4**. En cada ejemplo se aprecia claramente un anillo circular con espesor uniforme.

La tabla 1 presenta la caracterización de los nanoanillos de plata obtenidos en los diferentes ejemplos.

Número	Sales	Presión (Kpa)	Diámetro Externo ($\pm 5 \mu\text{m}$)	Espesor ($\pm 10 \text{ nm}$)	Rendimiento (%)
Ejemplo 1	TPA-C, TPA-B	150	15	120	90
Ejemplo 2	TPA-C, TPA-B	100	15	140	5%
Ejemplo 3	KBr, BMIM-Cl	150	20	120	80
Ejemplo 4	TPA-C, TPA-B	150	25	120	80
Ejemplo 5	TPA-B, KBr	150	15	105	60
Ejemplo 6	TPA-C, KBr	150	15	90	50
Ejemplo 7	TPA-B	150	15	75	30

Ejemplo 9: Recubrimiento de sustratos mediante formulaciones de tintas.

5

(a) Espray:

La deposición por espray de los sustratos se realizó utilizando un aerógrafo SPARMAX DH-115 con un tamaño de boquilla de 0.35 mm, con un alimentador lateral para el fluido con una capacidad para 7 ml. Puede trabajar a presiones entre 26 y 29 PSI. La **figura 5** muestra la imagen de SEM de un PET recubierto por una suspensión de nanoanillos de plata (ejemplo 1) en etanol. Claramente se observa que no hay deformación de la estructura de los anillos durante el proceso de deposición por espray.

10

(b) Bar coating:

Mediante este método los sustratos de PET fueron recubiertos con una dispersión de nanoanillos de plata en etanol. Se llevó a cabo con una máquina de coating modelo GN-TMB100 a 50 °C que dispone de una barra ajustable que se fijó a 50 μm .

15

(c) Rodillo de Meyer:

Se utilizó un rodillo de Meyer modelo BGD 211/10 para depositar una suspensión de nanoanillos de plata en etanol del ejemplo 1, con un espesor de 10 μm sobre un sustrato de PET.

20

Algunas imágenes similares a las adquiridas para el método de espray, se obtuvieron para otros métodos de deposición, y no se observó deformación en la forma de los anillos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de nanoanillos de plata que comprende las siguientes etapas:
 - i) proporcionar
 - a. una disolución de un agente de terminación en un agente reductor,
 - b. al menos una disolución de una sal aditiva en un agente reductor, donde al menos una de dichas disoluciones contiene una sal de amonio como sal aditiva, y
 - c. una disolución de una sal de plata en un agente reductor;
 - ii) añadir la disolución del agente de terminación de la etapa (ia) dentro de un tubo de reacción solvotermal;
 - iii) añadir al menos una de las disoluciones de sal aditiva de la etapa (ib) dentro del tubo de reacción solvotermal de la etapa (ii);
 - iv) añadir la disolución de la sal de plata de la etapa (ic) dentro del tubo de reacción solvotermal de la etapa (iii);
 - v) calentar el tubo de reacción solvotermal de la etapa (iv) a una temperatura entre 140°C y 200°C durante un periodo de tiempo de entre 2 horas y 24 horas y bajo una presión de al menos 150 KPa para formar una suspensión de nanoanillos de plata; y opcionalmente
 - vi) lavar la suspensión de nanoanillos de plata de la etapa (v); y
 - vii) filtrar la suspensión resultante de las etapas (v) o (vi) y secar el sólido filtrado.
2. El método para la preparación de nanoanillos de plata según la reivindicación 1, donde el agente de terminación de la etapa (ia) es polivinilpirrolidona (PVP).
3. El método para la preparación de nanoanillos de plata según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde al menos una de las disoluciones de sal aditiva de la etapa (ib) se selecciona de entre una disolución de KBr y una disolución de una sal de amonio seleccionada del grupo de bromuro de tetrapropil amonio (TPA-B), cloruro de tetrapropil amonio (TPA-C), cloruro de butil-3-metil imidazol (BMIM-Cl) y combinaciones de los mismos, siempre que al menos una de las disoluciones de sal aditiva sea una disolución de una sal de amonio.
4. El método para la preparación de nanoanillos de plata según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la sal de plata de la etapa (ic) es nitrato de plata.
5. El método para la preparación de nanoanillos de plata según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el agente reductor de las etapas (ia)– (ic) es etilenglicol (EG).
6. El método para la preparación de nanoanillos de plata según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde al menos una de las disoluciones de una sal aditiva de la etapa (iii) son dos disoluciones de sal aditiva, siempre que al menos una de dichas disoluciones de sal aditiva sea una disolución de sal de amonio, y donde la relación de concentración molar de la disolución de sal de amonio y la otra disolución de sal aditiva está comprendida en el rango de 0,1-2.
7. El método para la preparación de nanoanillos de plata según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la relación de concentración molar entre la disolución del agente de terminación y la disolución de la sal de plata de la etapa (iv) está comprendida en el rango de 0,5 a 5.
8. El método para la preparación de nanoanillos de plata según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la suspensión de nanoanillos de plata de la etapa (vi) se lava con una mezcla de agua y acetona.

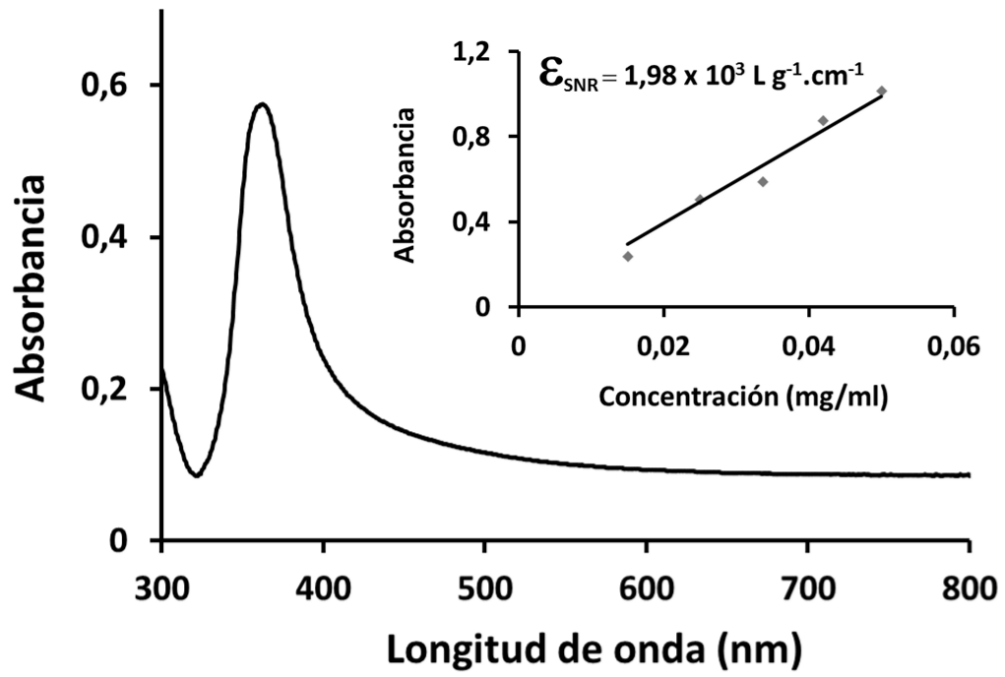


Figura 1

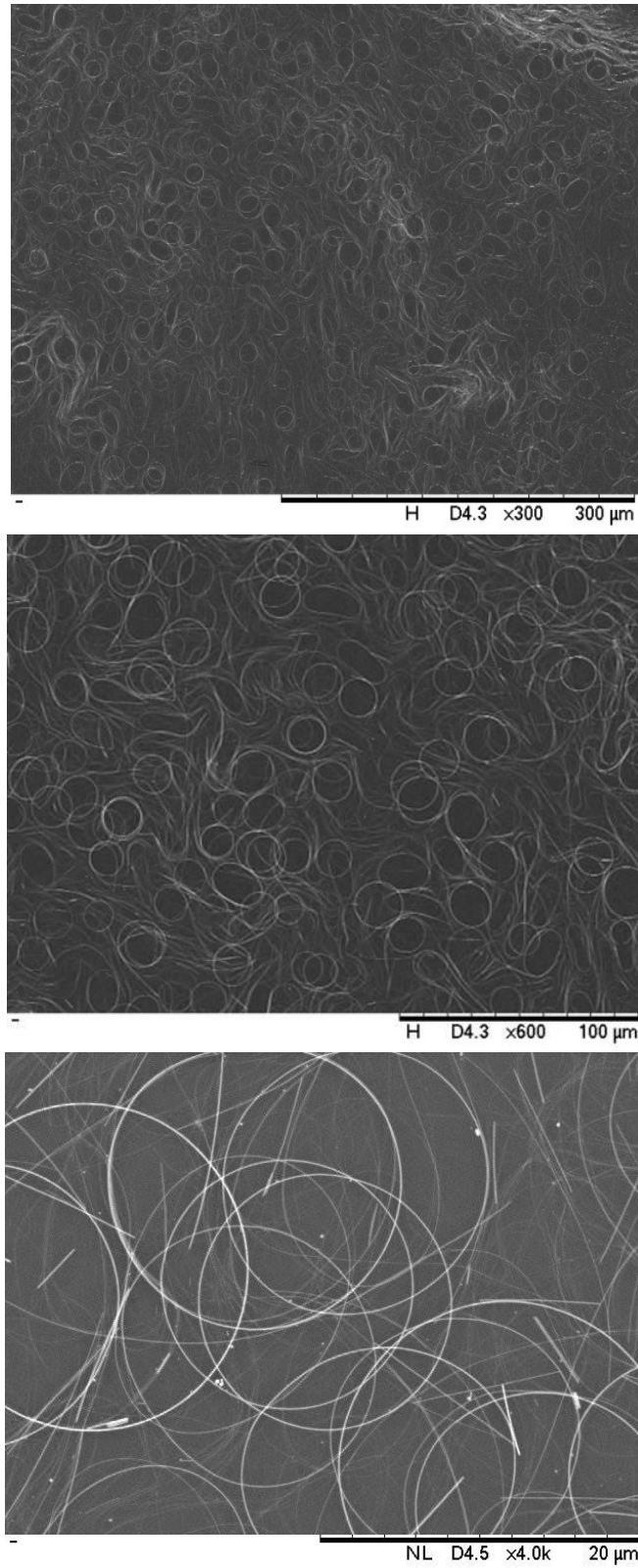


Figura 2

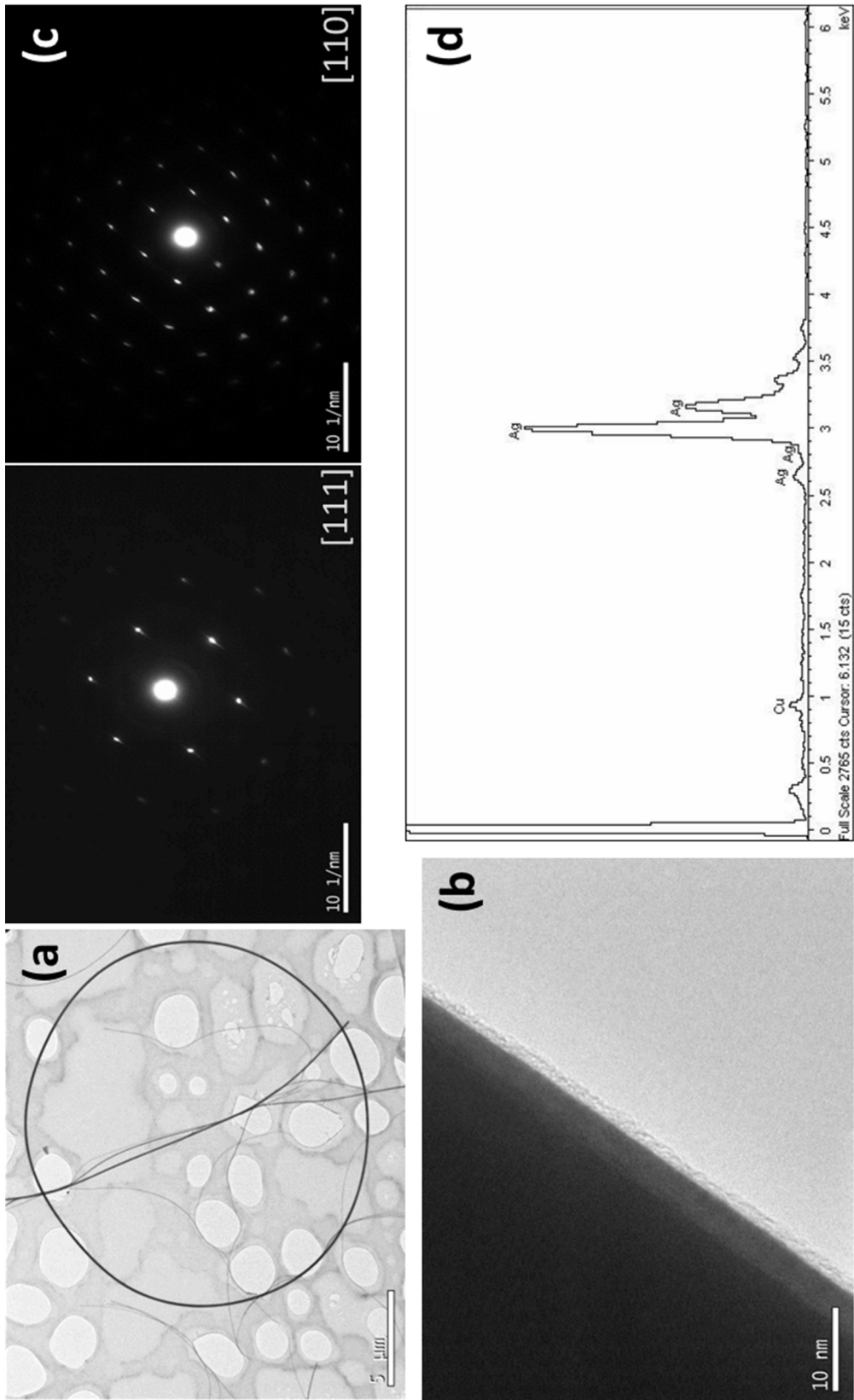


Figura 3

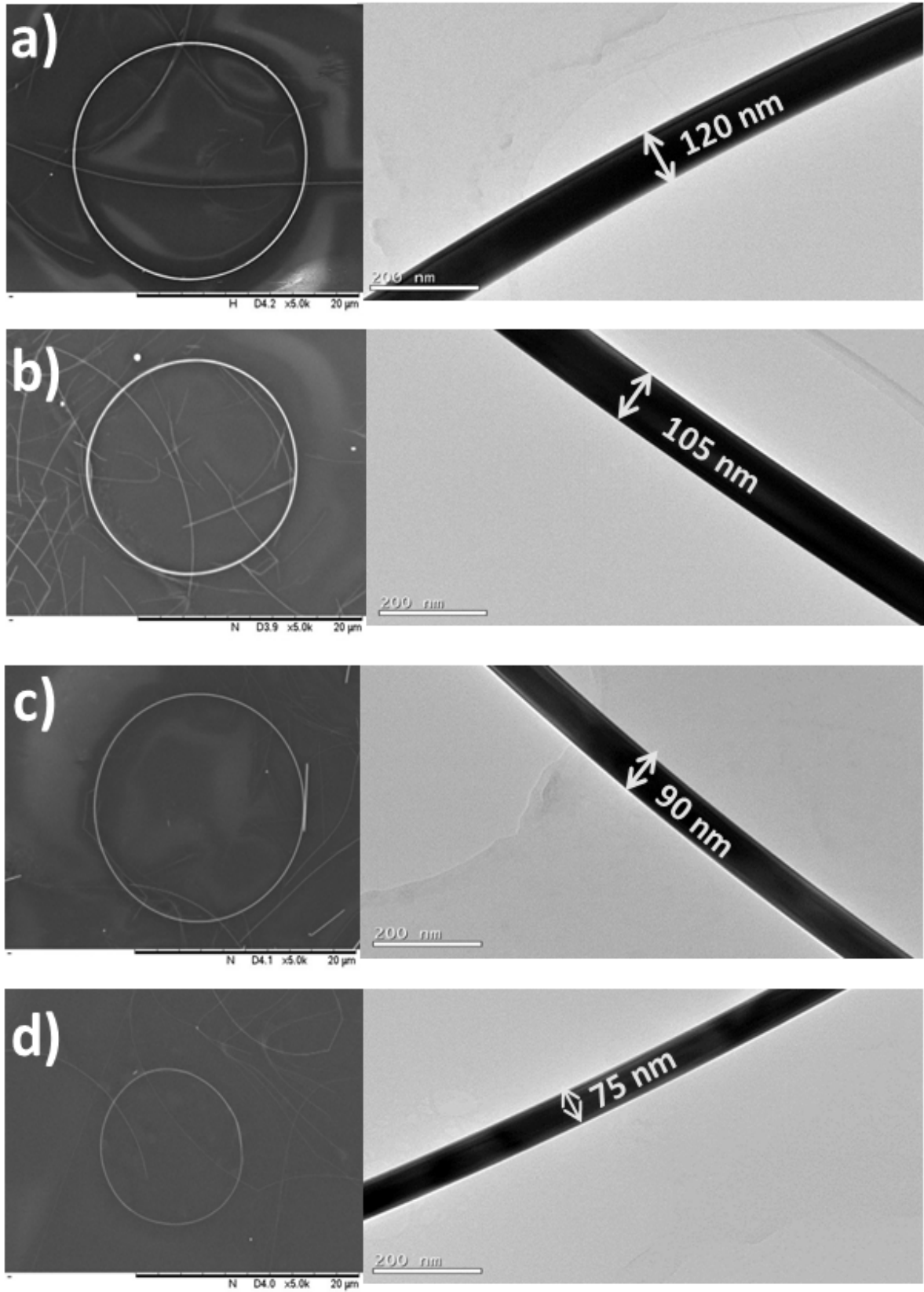


Figura 4

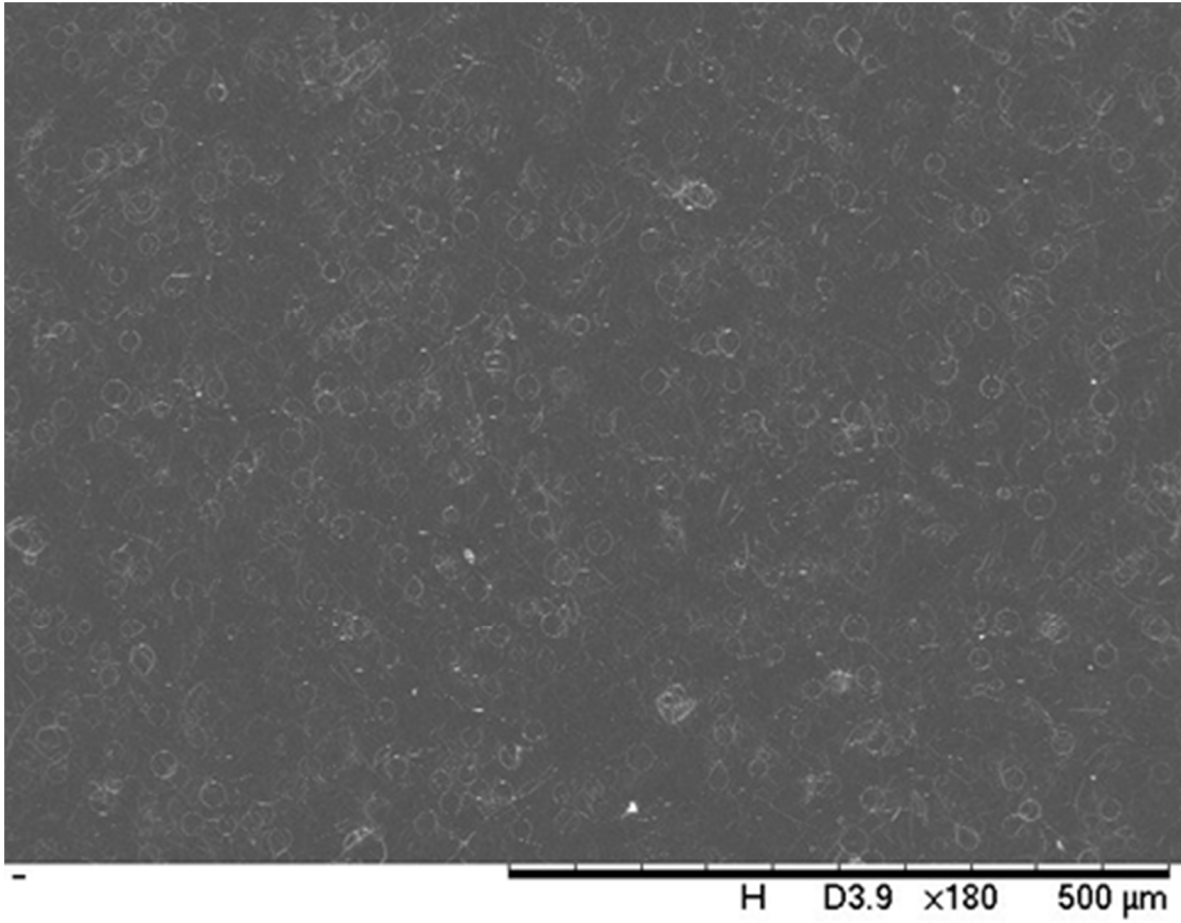


Figura 5